

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-205337
(43)Date of publication of application : 16.12.1982

(51)Int.Cl.

C03C 3/06
C03C 3/24
// C03C 3/08

(21)Application number : 56-088871

(71)Applicant : HOYA CORP
HOYA DENSHEKK

(22)Date of filing : 11.06.1981

(72)Inventor : NAKAGAWA KENJI
MIYADE HIDEAKI
UCHIKAWA KIYOSHI
KANEHARA MASABUMI

(54) MANUFACTURE OF HIGH SILICATE GLASS WITH HIGH ULTRAVIOLET-RAY TRANSMITTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture high silicate glass with high ultraviolet-ray transmittance by heat treating borosilicate glass, subjecting it to leaching with mineral acid, treating the resulting porous glass with an acidic soln. contg. EDTA (salt), and calcining it.
CONSTITUTION: Borosilicate glass contg. SiO_2 , B_2O_3 and Na_2O as principal components is heat treated at about $500\text{W}600^\circ\text{C}$ to separate the phase into an acid soluble phase rich in B_2O_3 and Na_2O and an acid insoluble phase rich in SiO_2 . This phase separated glass is treated with $1\text{W}4\text{N}$ mineral acid such as sulfuric acid or nitric acid at $500\text{W}600^\circ\text{C}$ to leach out the acid soluble phase. The resulting porous glass is treated with an aqueous soln. of the same mineral acid contg. $\geq 0.2\text{wt}\%$ EDTA (salt) to remove a trace of residual iron oxide. The porous glass free from iron oxide is preferably washed in water and calcined as usual to obtain high silicate glass with high ultraviolet-ray transmittance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭57—205337

① Int. Cl.³
C 03 C 3/06
3/24
// C 03 C 3/08

識別記号 庁内整理番号
6674—4G
6674—4G

③ 公開 昭和57年(1982)12月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④ 紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスの製造法

⑥ 特 願 昭56—88871
⑦ 出 願 昭56(1981)6月11日
⑧ 発 明 者 中川賢司
所沢市こぶし町8—22
⑨ 発 明 者 宮出英明
新座市野寺5—3—23
⑩ 発 明 者 内川清
荏崎市荏崎町祖母石2086—1

⑫ 発 明 者 金原文
山梨県北巨摩郡長坂町長坂上条
1511の10
⑬ 出 願 人 株式会社保谷硝子
東京都新宿区中落合2丁目7番
5号
⑭ 出 願 人 株式会社保谷電子
山梨県北巨摩郡長坂町中丸3280
⑮ 代 理 人 弁理士 朝倉正幸

明 細 書

1. 発明の名称 紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスの製造法

2. 特許請求の範囲

1. SiO_2 、 B_2O_3 および Na_2O を主成分とするホウケイ酸塩ガラスを熱処理することにより酸に可溶な相と酸に不溶な相とに分相させ、しかる後これを酸で処理することにより酸可溶相を溶出させて多孔質ガラスとし、次いでこの多孔質ガラスを焼成して高ケイ酸ガラスを製造する方法において、エチレンジアミン四酢酸またはその塩を含有する酸性溶液にて、前記の多孔質ガラスを処理し、しかる後この多孔質ガラスを焼成することを特徴とする紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスの製造法。
2. 酸性溶液中のエチレンジアミン四酢酸又はその塩の含有量が0.1重量%以上である特許請求の範囲第1項記載の方法。
3. 酸性溶液のpHが1～3である特許請求の範囲

図第1項記載の方法。

4. 酸性溶液が硫酸酸性溶液である特許請求の範囲

図第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスの製造法に関する。

SiO_2 、 B_2O_3 および Na_2O を主成分とするホウケイ酸塩ガラスはこれを熱処理すると、 B_2O_3 および Na_2O に富む相（酸可溶相）と、 SiO_2 に富む相（酸不溶相）とに分相する。こうして分相したガラスを硫酸、硝酸、塩酸などの酸で処理すれば、前記の酸可溶相は溶出して SiO_2 に富む多孔質ガラスを得ることができ、この多孔質ガラスを焼成すれば、紫外線透過用ガラスとして好適な高ケイ酸ガラスが得られることはよく知られている。

ところで高ケイ酸ガラスの紫外線透過率は、そのガラスに含有する Na_2O および Fe_2O_3 の量に依存し、これらの量が少ない程紫外線透過率は向上す

る。一般に高ケイ酸ガラスの原料となるホウケイ酸ガラス中の Na_2O は、当該ガラスを熱処理して分相させれば、そのほとんどが酸可溶相に移行するので、酸処理によつて除去することができる。しかし、ホウケイ酸塩ガラスに Fe_2O_3 として5005ppm程度の量で含まれる酸化鉄は、その一部しか熱処理によつて酸可溶相に移行しないため、酸可溶相を溶出して得られる多孔質ガラスには5~6ppm程度の酸化鉄が残存し、この酸化鉄は酸処理や水洗を繰返しても除去することができない。しかも酸化鉄は紫外線吸収能が高いので、高ケイ酸ガラスの前駆物たる前記の多孔質ガラスに酸化鉄が残存することは、高ケイ酸ガラスの紫外線透過率を損う大きな原因なのである。

本発明者らは紫外線吸収原因となる酸化鉄の除去手段について検討を重ねた結果、エチレンジアミン四酢酸またはその塩を含有する酸性溶液にて多孔質ガラスを処理する手段が、酸化鉄の除去に

れ、酸可溶相が溶出せしめられる。酸液としては、硫酸、硝酸、塩酸の何れもが使用可能である。酸液の濃度は任意に選択できるけれども、余りに低濃度であると酸可溶相の溶出に時間がかかり、逆に高濃度であると酸可溶相の溶出した多孔質ガラスに歪が生ずるので、処理されるガラスの肉厚に応じて、1~4規定の範囲で酸液濃度を適宜選択することが好ましい。そしてこの酸液処理は500~600℃の温度で10~150時間程度行なうのが一般的である。

酸液処理によつて得られる多孔質ガラスは、従来技術では水洗後焼成されるが、本発明によれば、この多孔質ガラスは焼成に先立つてエチレンジアミン四酢酸またはその塩を含有する酸性溶液で処理され、これによつて多孔質ガラス中に残存する微量の酸化鉄が除去される。ここで使用される処理液は硫酸、硝酸又は塩酸の水溶液に、エチレンジアミン四酢酸またはその塩を溶解させて調製さ

有効であることを見い出した。

而して本発明に係る高ケイ酸ガラスの製造法は、 SiO_2 、 B_2O_3 および Na_2O を主成分とするホウケイ酸塩ガラスを熱処理して酸可溶相と酸不溶相に分相させ、しかる後これを酸液で処理して酸可溶相を溶出させることにより多孔質ガラスとし、次いでエチレンジアミン四酢酸またはその塩を含有する酸性溶液にて前記の多孔質ガラスを処理し、次いでこの多孔質ガラスを焼成することからなる。

本発明の方法において、原料ガラスには例えば米国特許第2106744号に記載されているようなホウケイ酸塩ガラスが使用可能である。このホウケイ酸ガラスは一般に成形物の形で熱処理に付され、 B_2O_3 と Na_2O に富む酸可溶相と SiO_2 に富む酸不溶相に分相せしめられる。この場合の熱処理は500~600℃程度の温度で10~150時間程度行なわれるのが通例である。熱処理によつて分相したホウケイ酸塩ガラスは、次いで酸液で処理さ

れるが、この処理液は0.2重量%以上のエチレンジアミン四酢酸またはその塩（両者を含有する場合は両者を合わせて0.2重量%以上）を含有しなければならない。エチレンジアミン四酢酸またはその塩の量が0.2重量%未満であると、酸化鉄を充分に除去できないからである。前記処理液のpHは必須条件ではないけれども、1~3のpH値にあることが好ましい。何故なら、処理液のpHが上記の範囲から外れると、可溶性の鉄錯イオンの生成が妨害されることが考えられるからである。酸化鉄の除去は一般に30~90℃の温度条件下に多孔質ガラスを前記の処理液で5~12時間程度処理することによりその目的が達成される。

酸化鉄が除去された多孔質ガラスは、次いで好ましくは水洗後、常法通り焼成され、これにより紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを得ることができる。

実施例

重量で SiO_2 81.0%, B_2O_3 27.1%, Na_2O 8.2%, Al_2O_3 2.0%, As_2O_3 0.3% (但し、 As_2O_3 は外割で添加) からなる組成のガラス (これには不純物として 0.05~0.1% 程度の Fe_2O_3 が含まれる) を溶解して $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 1\text{mm}$ のガラス板を調製し、このガラス板を 560°C で 120 時間熱処理して分相させた。次にこの分相ガラス板を次の各方法で処理し、多孔質ガラス板を得た。

(a) 上記の分相ガラス板を 95°C に加熱した 1.5 規定の硫酸溶液中に 100 時間保持して酸可溶相を溶出させ、しかる後このガラス板を 90°C のイオン交換水で 24 時間洗浄して多孔質ガラス (a) を得た。

(b) 上記の多孔質ガラス (a) を、0.5 重量% のエチレンジアミン四酢酸を含有する硫酸酸性溶液 (pH=3.5) にて、温度 95°C で 24 時間処理し、次いで 40°C のイオン交換水で 10 時間洗浄して

多孔質ガラス (b) を得た。

次に上記の多孔質ガラス (a) 及び (b) それぞれを乾燥後、毎時 60°C の加熱速度で 1100°C まで加熱し、この温度で 2 時間保持してから室温まで冷却して高ケイ酸ガラスを得た。これらの高ケイ酸ガラスから厚さ 24mm の板状試料を作成し、その両面を平行に研磨した後、各試料の分光透過率を測定した。結果を次表に示す。

高ケイ酸ガラスの分光透過率

光の波長 (nm)	透過率 (%)	
	(a) の方法	(b) の方法
220	1.0	3.0
240	3.40	49.0
260	6.60	76.0
280	80.0	87.5
300	87.5	92.0
320	89.5	92.0

上表から明らかな通り、本発明の (b) の方法によれば、紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを得ることができる。尚、(b) の方法で使したエチレンジアミン四酢酸に代えてそのナトリウム塩を使用しても (b) の方法と同様な結果が得られることを確認した。

株式会社 保谷硝子 外1名

代理人 朝倉正伸